

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-94818

(43)公開日 平成5年(1993)4月16日

(51)Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 M 4/02

C 8939-4K

4/04

A 8939-4K

4/60

8520-4K

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-278935

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(22)出願日 平成3年(1991)10月1日

(72)発明者 松本 守彦

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 市野 敏弘

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 杉原 茂雄

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(74)代理人 弁理士 中本 宏 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電池正極シート及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 高エネルギー密度を有する電池などに適用でき、正極利用効率が高く、製造法が容易な電池正極シートを提供する

【構成】 相分離した、高分子マトリクスと金属塩電解液を主成分とし、それらの安定剤として、水及び/又は極性溶媒に可溶性高分子及び/又は界面活性剤を含有する高分子固体電解質中に、電池正極活性物質微粒子及び電子伝導体分散した電池正極シート。その製法として、

は、安定剤を含有する水及び/又は極性溶媒中に電池正極活性物質微粒子及び電子伝導体を含有した高分子微粒子の分散液(金属塩を含有していてもよい)から、水及び

又は極性溶媒を除去して高分子マトリクスを形成させ、その後、水及び/又は極性溶媒、あるいは金属塩電解液を含浸させる

【効果】 液漏れのない安全な固体電池が得られる

—

【従来の技術】近年、小型、携帯電子機器用の電源として、高エネルギー密度を有する電池のニーズが高まっている。このようなニーズを満たす電池の代表的なものとして、リチウム系電池、特にリチウムを负极に使った電池が挙げられる。現在リチウム電池は、電解質にリチウム塩を溶解した有機電解液を用いているため、液漏れ、ショートなど、安全面での信頼性が十分とはいえない。このため無機物や高分子でできた固体電解質を用いた、全固体型の電池の実現が期待されている。中でも電解質に高分子固体電解質を、また正極にイオン伝導性のある高分子固体電解質をバインダーとする正極シートを用いて構成される固体電池は、大面積化が容易で

【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明の第1の発明は電池正極シートに関する発明であつて、高分子固体電解質中に電池正極活性物質微粒子及び電子伝導体分散した電池正極シートにおいて、前記高分子固体電解質が、高分子マトリクスと金属塩電解液を主成分とし、水、極性溶媒又は両者の混合物に可溶な高分子、界面活性剤又は両者の混合物を含有しており、高分子マトリクスと金属塩電解液が相分離し、前記の水、極性溶媒又は両者の混合物に可溶な高分子、界面活性剤又は両者の混合物が高分子マトリクスと金属塩電解液の相互分散を安定させていることを特徴とする。また、本発明の第2の発明は、第1の発明の電池正極シートの製造方法に関する発明であつて、水、極性溶媒又は両者の混合物を分散媒体として、電池正極活性物質微粒子及び電子伝導体を含有し、更に該分散媒体に可溶な高分子、界面活性剤又は両者の混合物を安定剤として含有する高分子微粒子分散液から、水、極性溶媒又は両者の混合物を除去することにより、高分子微粒子同志を融着させて前記電池正極活性物質微粒子及び電子伝導体を内部に分散した高分子マトリクスを形成させた後、該高分子マトリクス中に金属塩電解液を含浸させることを特徴とする。そして、本発明の第3の発明は第2の発明の電池正極シートの他の製造方法に関する発明であつて、水、極性溶媒又は両者の混合物を分散媒体として、該分散媒体に可溶な高分子、界面活性剤又は両者の混合物を安定剤として含有すると共に金属塩、電池正極活性物質微粒子及び電子伝導体を含有した高分子微粒子の分散液から、水、極性溶媒又は両者の混合物を除去することにより、高分子微粒子同志を融着させて前記電池正極活性物質微粒子及び電子伝導体を内部に分散した高分子マトリクスを形成させた後、該高分子マトリクス中に金属塩を密着させる水、極



=

6

【0013】正極活物質微粒子及び電子伝導体を含有する上記高分子微粒子分散液から、水、極性溶媒又は両者の混合物を除去する方法は通常の方法でよく、例えば加熱、減圧あるいはその組合せで蒸発させればよい。このプロセスにより、分散していた高分子微粒子は互いに附着し高分子マトリクスが形成され、正極活物質微粒子、電子伝導体のハイネーターとなり、本発明の電池正極シートの前駆構造が作製される。作製は、高分子マトリクスのガラス転移温度以上の正極活物質が分解しない温度領域で行う必要がある。また必要に応じて加圧プレスして、シートを任意の形状に成形することも可能である。分散媒体の水あるいは溶媒が、固体電解質適用先の電池等に悪影響を与えるときには、この分散媒体の沸点以上に加熱するか、加熱と減圧処理を組合せて、分散媒体を蒸発除去しなければならない。

【0014】本発明の第2の発明の方法で電池正極シートを作製する場合、金属電解液の含浸は通常の方法でよく、例えば作製した正極シート前駆構造を電解液中に浸漬すればよい。電解液の含浸量は浸漬時の温度、並びに浸漬時間の長さに制御できるが、高分子マトリクス成分に対して10重量%以上含浸させることが好適である。本発明の第3の発明の方法で電池正極シートを作製する場合も同様（水又は両者の混合物の含浸は通常の方法でよく、例えば作製した正極シート前駆構造を溶媒、水又は両者の混合物の中に浸漬すればよい。溶媒、水又は両者の混合物の含浸量は浸漬時の温度、並びに浸漬時間の長さに制御できるが、高分子電解質成分に対して10重量%以上含浸させることが好適である）。

【0015】

【実施例】以上、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0016】実施例1

界面活性剤を含んだ、低極性ポリマー微粒子分散液（日本ゼオン社製スチレン-ブタジエン系ラテックス（商品名：Nipol IX）を0.01（1）g中に五酸化ニバジウム（関東化学社製）3g、並びにアセチレンブラック（電気化学工業社製）0.6gを分散させた。40℃の温度下、分散液中の固形分が約70%になるまで乾燥させた後、塗布厚さ100 $\mu$ m、フィルムアプリアータでシート状に引延ばした。常温で3時間（50℃で3時間真空乾燥させ、正極シート前駆構造を得た。次に、過塩素酸リチウム0.5%のビニルカーボネート溶液（濃度1mol/l）を調製し、ここに上記シートを40℃の温度条件で浸漬し、本発明の電池正極シートを得た。得られた電池正極シートは、十分な機械的強度を有しかつ柔軟性のあるシートであり、含浸された電解液は、本シートを加圧してもしみ出すことはなかった。

【0017】次に、本発明の電池正極シートを用いてコイン型電池を作製した。構成成分は負極にリチウム金属箔（厚さ70 $\mu$ m）、電解質にエチレンカーボネート、

フクロヒンカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリエチレングリコールジアクリレート、過塩素酸リチウムから2:1.3:1.6:1:8の重量比からなる組成物に紫外線を照射（ウシオ電機社製Hg-Xeランプで10mW/cm<sup>2</sup>、80分間）し、硬化させて得られた固体電解質（厚さ50 $\mu$ m）、そして正極に本発明の電池正極シート（厚さ98 $\mu$ m）をそれぞれ用いた。負極、電解質、正極をこの順に積層し、これをコインセルケース内に封入した。上記電池作製の全工程はアルゴン雰囲気のコロージボックス内で行った。この電池を電圧範囲3.5~1.8V、放電電流1mA、充電電流1mAの条件で充放電試験を行った結果、比容量115mAh/gが得られた。

【0018】実施例2

界面活性剤を含んだ、低極性ポリマー微粒子分散液（日本ゼオン社製スチレン-ブタジエン系ラテックス（商品名：Nipol IX）を0.01（1）g中に五酸化ニバジウム（関東化学社製）3g、並びにアセチレンブラック（電気化学工業社製）0.6gを分散させた。この分散液中に過塩素酸リチウム0.07gを溶解させ、40℃の温度下、分散液中の固形分が約70%になるまで乾燥させた後、塗布厚さ100 $\mu$ m、フィルムアプリアータでシート状に引延ばした。常温で3時間（50℃で3時間真空乾燥させ、正極シート前駆構造を得た。次に、フクロヒンカーボネートに上記シートを40℃で浸漬し、本発明の電池正極シートを得た。得られた電池正極シートは、十分な機械的強度を有しかつ柔軟性のあるシートであり、含浸された電解液は、本シートを加圧してもしみ出すことはなかった。

【0019】次に、本発明の電池正極シートを用いてコイン型電池を作製した。構成成分は負極にリチウム金属箔（厚さ70 $\mu$ m）、電解質にエチレンカーボネート、フクロヒンカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリエチレングリコールジアクリレート、過塩素酸リチウムから2:1.3:1.6:1:8の重量比からなる組成物に紫外線を照射（ウシオ電機社製Hg-Xeランプで10mW/cm<sup>2</sup>、80分間）し、硬化させて得られた固体電解質（厚さ50 $\mu$ m）、そして正極に本発明の電池正極シート（厚さ98 $\mu$ m）をそれぞれ用いた。負極、電解質、正極をこの順に積層し、これをコインセルケース内に封入した。上記電池作製の全工程はアルゴン雰囲気のコロージボックス内で行った。この電池を電圧範囲3.5~1.8V、放電電流1mA、充電電流1mAの条件で充放電試験を行った結果、比容量115mAh/gが得られた。

【0020】

【発明の効果】以上の説明で明らかのように、本発明の電池正極シートはイオンの拡散が速く、またシート中の正極活物質と高分子固体電解質との界面抵抗が小さいという特徴を有しており、この電池正極シートをリチウム

7

2次電池のような高エネルギー電池に適用した場合、エネルギー密度が高く、高効率で、しかも液漏れのない安

8

全な固体電池が得られる利点がある

フロントページの続き

(72)発明者 岡田 重夫

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日本電信電話株式会社内

(72)発明者 正代 尊久

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日本電信電話株式会社内